

M



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 01 543 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 01 543.3
㉑ Anmeldetag: 21. 1. 93
㉒ Offenlegungstag: 14. 7. 94

㉓ Int. Cl.⁵:
C 08 L 81/06
C 08 L 71/10
C 08 J 3/12
C 08 J 3/05
C 09 D 181/06
C 09 D 171/10
C 09 D 5/02
C 09 D 5/46
// (C 08 L 81/06, 81:02,
79:00) (C 08 L 71/10,
65:00) (C 08 L 81/06,
83:10, 79:08, 77:00,
69:00, 67:00) B01F
17/52

DE 43 01 543 A 1

③① Innere Priorität: ③② ③③ ③①
08.01.93 DE 43 00 326.5

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Schönherr, Michael, Dr., 6710 Frankenthal, DE;
Ahlers, Jürgen, 6845 Groß-Rohrheim, DE; Buchert,
Hermann, Dr., 6702 Bad Dürkheim, DE

⑤④ Mikropulver

⑤⑦ Mikropulver mit sphärischen Teilchen einer im wesentlichen glatten Oberflächenstruktur, enthaltend als wesentliche Komponente Polyarylenethersulfone oder -ketone, erhältlich durch Prillen derer Schmelzen oder Sprühtrocknung derer Lösungen.

DE 43 01 543 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BEST AVAILABLE COPY

BUNDESDRUCKEREI 05. 94 408 028/278

9/42

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Mikropulver mit sphärischen Teilchen einer im wesentlichen glatten Oberflächenstruktur, die als wesentliche Komponente Polyarylenethersulfone oder -ketone enthalten und die durch Prillen derer Schmelzen oder Sprühtrocknung derer Lösungen erhältlich sind. Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Mikropulver und deren Verwendung. Ferner betrifft die Erfindung wäßrige Dispersionen, die die Mikropulver enthalten sowie daraus hergestellte Beschichtungen.

Mikropulver auf der Basis von Polyarylenethersulfonen oder -ketonen sind an sich bekannt und werden beispielsweise als Haftvermittler zwischen metallischen Oberflächen und Polytetrafluorethylen eingesetzt, etwa um Beschichtungen mit haftabweisender Wirkung und gutem Gleitverhalten herzustellen (siehe beispielsweise GB 1 426 342). Derartige bekannte Mikropulver werden dadurch erhalten, daß die Substrate durch Abkühlen versprödet und anschließend gemahlen werden (siehe z. B. EP-A2-377 170). Aus der WO 91/00876 geht hervor, daß Mikropulver aus Polyarylenethersulfonen auch dadurch zugänglich sind, daß die Polyarylenethersulfone mit einer Flüssigkeit zu einer Paste verarbeitet werden, diese unter starkem Rühren im Wasser emulgiert und die Emulsion getrocknet wird. Die durch Mahlen erhältlichen Mikropulver haben stets unregelmäßige kantige Oberflächen. Dies wirkt sich beispielsweise nachteilig auf die Fließfähigkeit und die Schuttdichte der Pulver sowie das Verhalten des Pulvers in der Wirbelschicht aus. Darüber hinaus können Oberflächen nicht, wie es für viele Anwendungszwecke erforderlich ist, sehr gleichmäßig beschichtet werden. Die unter Einwirken eines Schergefälles aus einer Emulsion hergestellten Mikropulver enthalten ovale bis längliche Partikel, die sich ebenso wie die gemahlene Teilchen nicht befriedigend auf der zu beschichtenden Oberfläche anordnen. Außerdem erfordern bestimmte Anwendungen Partikel mit sehr glatten Oberflächen. Dieser Anforderung genügen die aus der Emulsion gewonnenen Teilchen nur unzulänglich.

In der EP-A2-441 047 wird beschrieben, daß kleine Teilchen mit poröser Oberfläche erhalten werden, wenn Lösungen amorpher Thermoplaste wie Polyarylenethersulfone sprühtrocknet werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Mikropulver auf der Basis von Polyarylenethersulfonen oder -ketonen zur Verfügung zu stellen, die aus sphärischen Teilchen mit regelmäßiger Oberfläche bestehen.

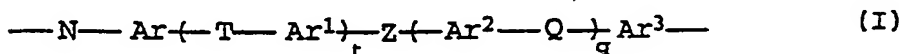
Diese Aufgabe wird durch die erfindungsgemäßen Mikropulver gelöst.

Die erfindungsgemäßen Mikropulver enthalten als wesentliche Komponente Polyarylenethersulfone oder -ketone. Selbstverständlich können sie auch Mischungen aus Polyarylenethersulfonen und -ketonen enthalten. Die erfindungsgemäßen Mikropulver sind überraschenderweise dadurch erhältlich, daß man die Polyarylenethersulfone oder -ketone schmilzt oder löst oder deren Viskosität mit einer geeigneten Flüssigkeit herabsetzt und sie anschließend prillt bzw. sprühtrocknet.

Erfindungsgemäß sind die so erhältlichen Teilchen regelmäßig und rund und weisen eine nahezu porenlose Oberfläche auf. Der mittlere Teilchendurchmesser (Zahlenmittelwert) beträgt in der Regel 5 µm oder mehr. Er kann auch darunter liegen, meist ist er jedoch nicht kleiner als 1 µm. Im allgemeinen können die mittleren Teilchendurchmesser bis zu 100 µm betragen. Es ist auch möglich, daß sie geringfügig größer sind, beispielsweise 110 µm, jedoch sind mittlere Teilchendurchmesser von 150 µm oder mehr für die meisten Anwendungen, insbesondere für die Herstellung wäßriger Dispersionen, nicht von Interesse. Vorzugsweise betragen die mittleren Teilchendurchmesser 2 bis 70 µm besonders bevorzugt 5 bis 50 µm, insbesondere 10 bis 20 µm. Für einige Anwendungen können Polyarylenethersulfon- oder -ketonpulver mit mittleren Teilchendurchmessern von bis zu 300 µm erforderlich sein. Es ist auch möglich, daß sie größer sind, beispielsweise 350 µm, jedoch bringen mittlere Teilchendurchmesser von mehr als 500 µm auch für Anwendungen wie das Herstellen von Wirbelschichten meist keine Vorteile mehr. Die Teilchen weisen im allgemeinen die Dichte der ihnen zugrundeliegenden Polyarylenethersulfone oder -ketone auf. Die Dichte der Teilchen kann aber auch geringfügig darunter liegen, beispielsweise wenn kleine Mengen Gas umschlossen werden.

Die erfindungsgemäßen Mikropulver zeichnen sich durch eine enge Teilchengrößenverteilung aus. Als Maß für die Breite der Teilchengrößenverteilung läßt sich der relative Spanfaktor Δ angeben (siehe A.H. Lefevre: "Atomization and Sprays", Hemisphere Publishing Corporation, 1989, Seite 100, Gleichung 3.40). Der relative Spanfaktor der erfindungsgemäßen Mikropulver beträgt im allgemeinen 1 bis 2. Er kann aber auch darüber liegen, meist jedoch nicht über 2,5. Bevorzugt werden Spanfaktoren bis etwa 1,5. Ganz besonders bevorzugt sind die Spanfaktoren kleiner als 1.

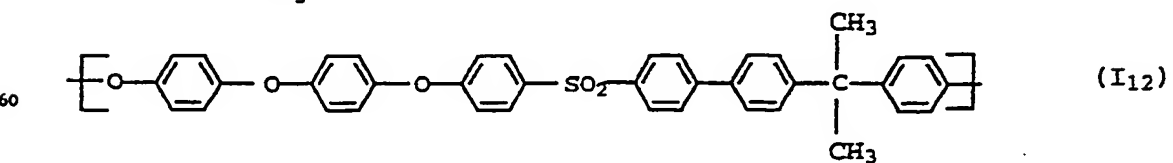
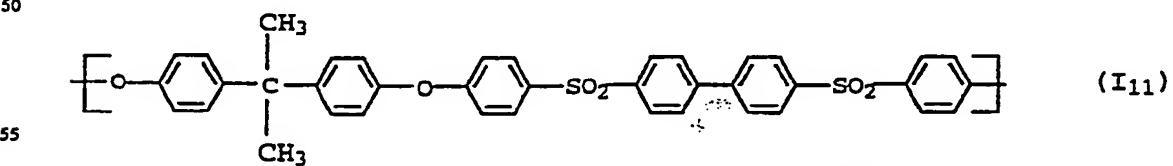
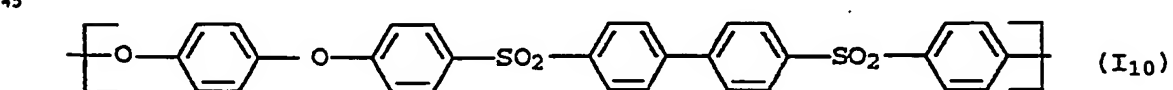
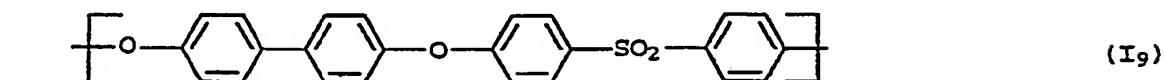
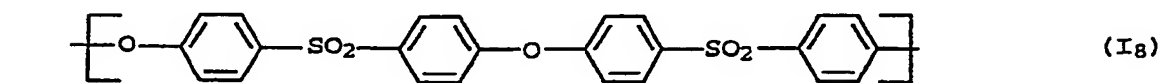
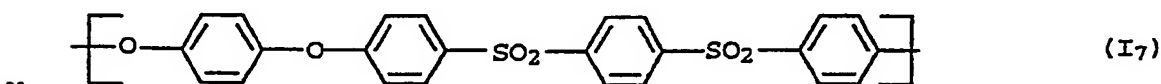
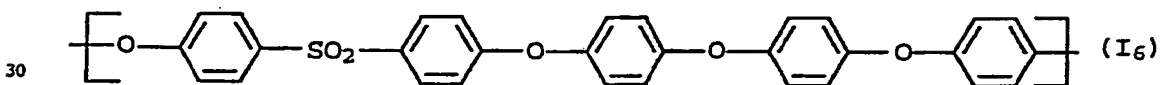
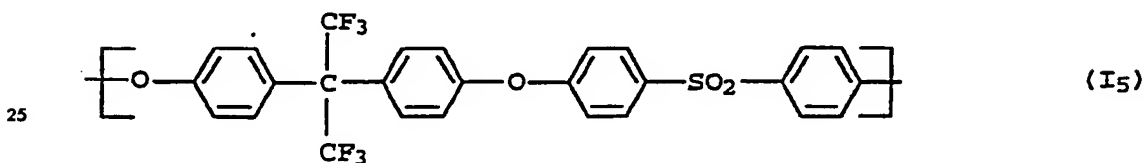
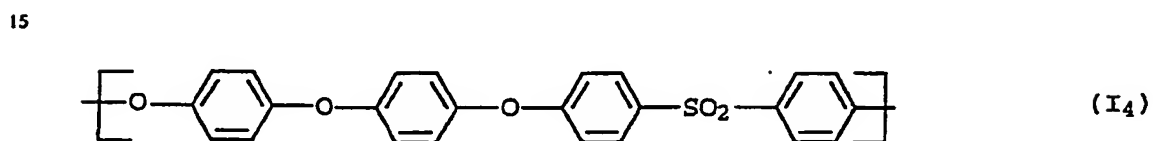
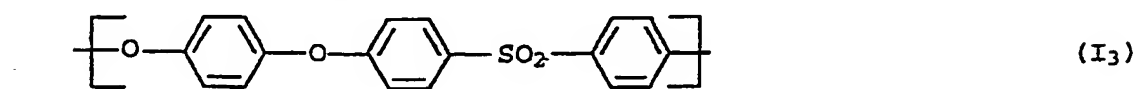
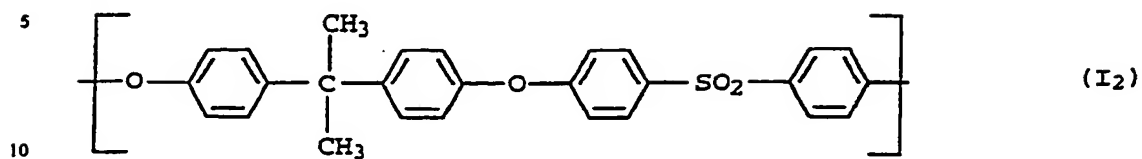
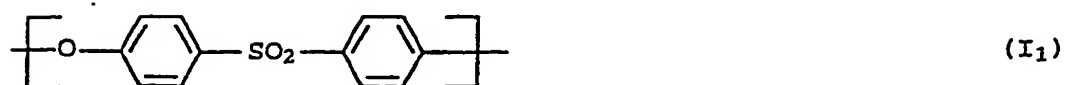
Als wesentliche Komponente A enthalten die erfindungsgemäßen Mikropulver Polyarylenethersulfone oder -ketone. Diese enthalten wiederkehrend Einheiten I

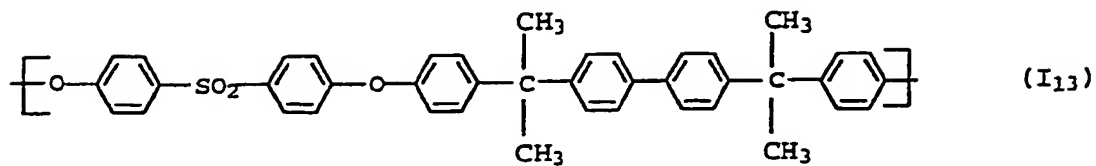


Dabei können t und q unabhängig voneinander gleich oder verschieden voneinander sein und jeweils den Wert 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 annehmen. N bedeutet entweder ---O--- oder ---S--- , bevorzugt ---O--- . Unabhängig voneinander können T und Q gleich oder verschieden sein. Sie können eine chemische Bindung oder eine Gruppe ausgewählt aus ---O--- , ---S--- , C=O , S=O , $\text{---SO}_2\text{---}$, ---N=N--- , $\text{R}^a\text{C=CR}^b$ und CR^cR^d bedeuten. Darunter sind ---O--- , C=O , $\text{---SO}_2\text{---}$ und CR^cR^d besonders bevorzugt. Bevorzugt sind T und Q auch eine chemische Bindung. R^a bis R^d können unabhängig voneinander entweder gleich oder verschieden voneinander sein und können entweder jeweils Wasserstoffatome oder C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, Propyl oder t -Butyl, bevorzugt Wasserstoff oder Methyl bedeuten. Darüber hinaus können R^c und R^d auch C_1 - bis C_{10} -Alkoxy-, C_1 - bis C_{10} -Aryl- oder C_6 - bis C_{18} -Arylgruppen darstellen. Zu den bevorzugten Gruppen zählen Methoxy, Ethoxy, Propoxy, t -Butoxy, Benzyl und Phenyl. Die vorgenannten Gruppen können jeweils

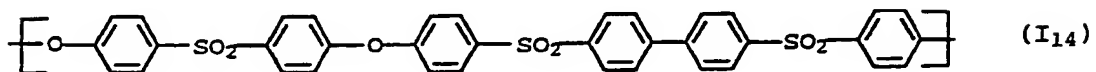
auch mit Fluor und/oder Chloratomen substituiert sein. Als Beispiel ist die Trifluormethyl- oder die p-Chlorphenylgruppe zu nennen. Erfindungsgemäß ist Z eine Gruppe ausgewählt aus C=O, S=O und -SO₂-, wobei C=O und -SO₂- besonders bevorzugt werden. Die Variablen Ar bis Ar³ können unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung haben oder verschieden voneinander sein. Erfindungsgemäß stehen sie für C₆- bis C₁₈-Arylgruppen. Zu diesen zählen Phenyl, Biphenyl und Naphthyl. Vorzugsweise sind die Arylgruppen nicht substituiert, können aber Substituenten ausgewählt aus der Gruppe der C₁- bis C₁₀-Alkyl-, C₁- bis C₁₀-Alkylaryl, C₆- bis C₁₈-Aryl, C₁- bis C₁₀-Alkoxyreste und Halögenatome haben. Beispiele geeigneter Substituenten sind Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Pentyl, n-Hexyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Benzyl, Ethylphenyl, Phenyl, Fluor oder Chlor.

Im folgenden sind einige der bevorzugten wiederkehrenden Einheiten I aufgeführt:

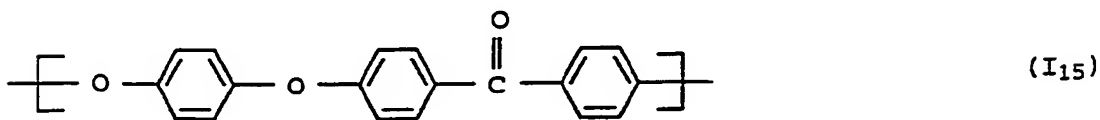




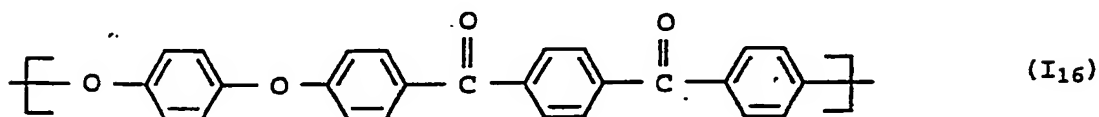
5



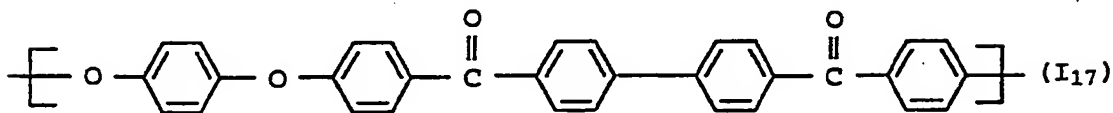
10



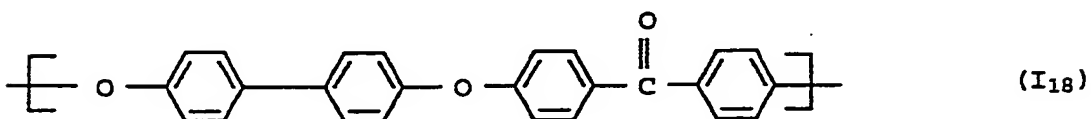
15



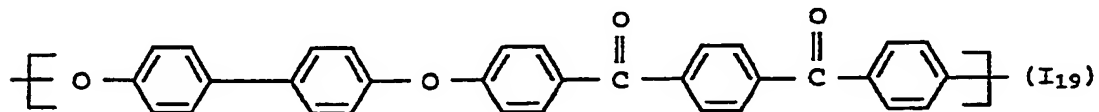
20



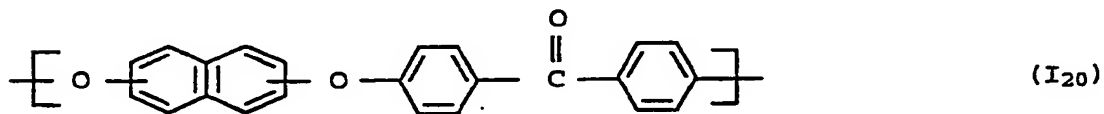
25



30

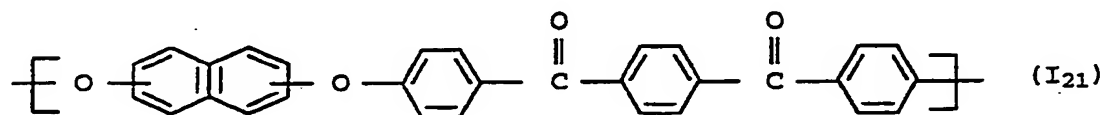


35

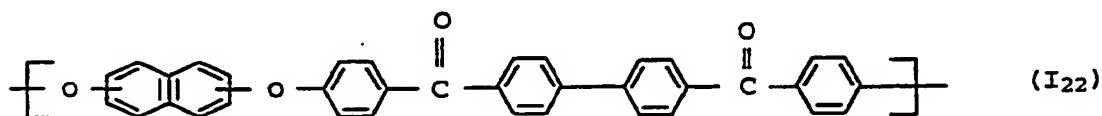


40

45



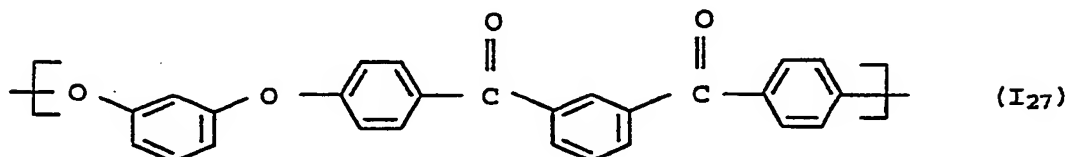
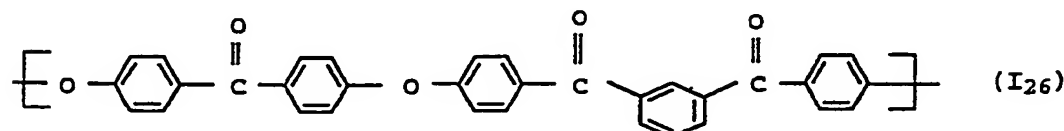
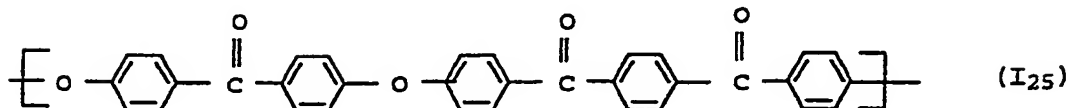
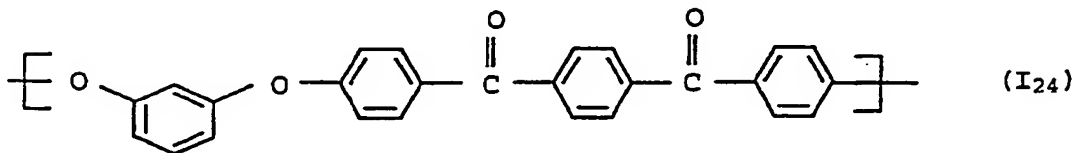
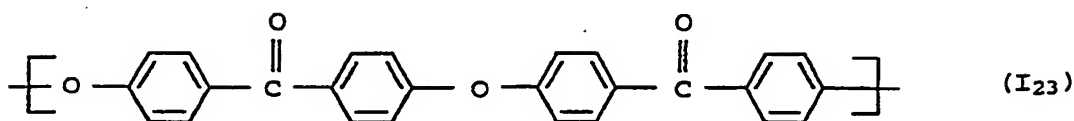
50



55

60

65



Ganz besonders werden Mikropulver bevorzugt, die als wesentliche Komponente A Polyarylenethersulfone oder -ketone mit Struktureinheiten (I₁), (I₂), (I₂₅) oder (I₂₆) enthalten. Dazu zählen beispielsweise Mikropulver, die als wesentliche Komponente A Polyarylenethersulfone mit 5 bis 95 Mol-% Struktureinheiten (I₁) und 5 bis 95 Mol-% Struktureinheiten (I₂) enthalten.

Die Polyarylenethersulfone oder -ketone können auch Co- oder Blockcopolymere sein, in denen Polyarylenethersegmente und Segmente von anderen thermoplastischen Polymeren wie Polyamiden, Polyestern, aromatischen Polycarbonaten, Polyestercarbonaten, Polysiloxanen, Polyimiden oder Polyetherimiden vorliegen. Die Molekulargewichte der Blöcke- bzw. der Pfropfarme in den Copolymeren liegt in der Regel im Bereich von 1000 bis 30 000 g/mol. Die Blöcke unterschiedlicher Struktur können alternierend oder statistisch angeordnet sein. Der Gewichtsanteil der Polyarylenethersulfone oder -ketone in den Co- oder Blockcopolymeren beträgt im allgemeinen mindestens 3, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%. Der Gewichtsanteil der Polyarylenethersulfone oder -ketone kann bis zu 97 Gew.-% betragen. Bevorzugt werden Co- oder Blockcopolymere mit einem Gewichtsanteil an Polyarylenethersulfone oder -ketone mit bis zu 90 Gew.-%. Besonders bevorzugt werden Co- oder Blockcopolymere mit 20 bis 80 Gew.-% Polyarylether.

Die Polyarylenethersulfone oder -ketone können beliebige Endgruppen z. B. Halogen-, Methoxy-, Benzyloxy-, Phenoxy- oder Aminogruppen enthalten. Bevorzugte Endgruppen sind Halogen- oder Methoxygruppen.

Im allgemeinen weisen die Polyarylenethersulfone oder -ketone mittlere Molekulargewichte \bar{M}_n (Zahlenmittel) im Bereich von 15 000 bis 60 000 g/mol und relative Viskositäten von 0,25 bis 0,95 dl/g auf. Die relativen Viskositäten werden je nach Löslichkeit der Polyarylenethersulfone oder -ketone entweder in 1-gew.-%iger N-Methylpyrrolidon-Lösung, in Mischungen aus Phenol und Dichlormethan oder in 96-%iger Schwefelsäure bei jeweils 20°C bzw. 25°C gemessen.

Die als Komponente A in Betracht kommenden Polyarylenethersulfone oder -ketone sind an sich bekannt und können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Polyarylenethersulfone oder -ketone entstehen z. B. durch Kondensation aromatischer Bishalogenverbindungen und den Alkalidoppelsalzen aromatischer Bisphenole. Sie können beispielsweise auch durch Selbstkondensation von Alkalisalzen aromatischer Halogenphenole in Gegenwart eines Katalysators hergestellt werden. Der DE-A-38 43 438 ist beispielsweise eine ausführliche Zusammenstellung geeigneter Monomere zu entnehmen. Geeignete Verfahren werden unter anderem in der US-A-3 441 538, 4 108 837, der DE-A1-27 38 962 und der EP-A1-361 beschrieben. Polyarylenetherketone sind auch durch elektrophile (Friedel-Crafts-) Polykondensation zugänglich, wie unter anderem in der WO 84/03892 beschrieben. Bei der elektrophilen Polykondensation werden zur Bildung der Carbonylbrücken entweder Dicarbonsäurechloride oder Phosgen mit Aromaten, welche zwei — durch elektrophile Substituenten austauschbare — Wasserstoffatome enthalten, umgesetzt, oder es wird ein aromatisches Carbonsäurechlorid, das sowohl eine Säurechloridgruppe als auch ein substituierbares Wasserstoffatom enthält, mit sich selbst

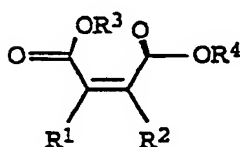
polykondensiert.

Bevorzugte Verfahrensbedingungen zur Synthese von Polyarylenethersulfonen oder -ketonen sind beispielsweise in den EP-A-113 112 und 135 130 beschrieben. Besonders geeignet ist die Umsetzung der Monomeren in aprotischen Lösungsmitteln, insbesondere N-Methylpyrrolidon, in Gegenwart von wasserfreiem Alkalicarbonat, insbesondere Kaliumcarbonat. Die Monomeren in der Schmelze umzusetzen, hat sich in vielen Fällen ebenso als vorteilhaft erwiesen.

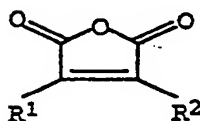
Erfindungsgemäß können die Mikropulver als wesentliche Komponente B Polyarylenethersulfone oder -ketone enthalten, die durch Umsetzen eines Polyarylenethersulfons oder -ketons A mit einer reaktiven Verbindung erhältlich sind. Die reaktiven Verbindungen enthalten neben einer C,C-Doppel- oder Dreifachbindung eine bzw. mehrere Carbonyl-, Carbonsäure-, Carboxylat-, Säureanhydrid-, Säureimid-, Carbonsäureester-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxy, Oxazolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam- oder Halogenbenzylgruppe enthalten.

Typisch geeignete Verbindungen sind beispielsweise Maleinsäure, Methylmaleinsäure, Itaconsäure, Tetrahydrophthalsäure, deren Anhydride und Imide, Fumarsäure, die Mono- und Diester dieser Säuren, z. B. von C₁–C₁₈-Alkanolen, die Mono- oder Diamide dieser Säuren wie N-Phenylmaleinimid, Maleinsäurehydrazid.

Bevorzugt werden α , β -ungesättigte Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride, Di-Ester und Mono-Ester der nachstehenden allgemeinen Struktur IV und V verwendet.



(IV)



(V)

wobei

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff sowie

C₁–C₁₈-Alkyl-Gruppen sein können.

Besonders geeignete Verbindungen sind Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Itaconsäure.

Die Polymeren und die reaktive Verbindung können z. B. in einem aromatischen Lösungsmittel miteinander umgesetzt werden. Als besonders geeignete Lösungsmittel haben sich Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol und N-Methylpyrrolidon erwiesen. Dabei wird im allgemeinen ein üblicher Radikalinitiator eingesetzt. Die Umsetzung wird im allgemeinen bei 75–150°C ausgeführt. Das Reaktionsprodukt wird durch Fällung mit einem üblichen Fällungsmittel, wie niedermolekularer Alkohol und Keton, oder durch Entfernen des Lösungsmittels (z. B. im Entgasungsextruder, Dünnschichtverdampfer), gewonnen.

Die Reaktionsteilnehmer können aber beispielsweise auch bei einer Temperatur von 270–350°C in der Schmelze in einem kontinuierlich oder absatzweise arbeitenden Mischaggregat (z. B. Ein- oder Zweiwellenextruder, Knetter) umgesetzt, werden.

Die reaktive Verbindung wird dabei vorzugsweise in flüssiger Form, insbesondere innerhalb der Knetzone eines Mischaggregats zur Schmelze des Polymeren zudosiert.

Bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Mikropulvern als Polyarylenethersulfonen oder -ketonen B modifizierte Polyarylenethersulfone oder -ketone A eingesetzt, die durch Umsetzen von 80 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 90 bis 99 Gew.-% des unmodifizierten Polyarylenethersulfonen oder -ketonen A, mit 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% der reaktiven Verbindung erhalten worden war.

Besonders bevorzugt werden als Komponente B mit 0,1 bis 1,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid gepfropfte Polyarylenethersulfone. Dabei werden Polyarylenethersulfone, enthaltend 5 bis 95 Mol-% Einheiten I₁ und 5 bis 95 Mol-% Einheiten I₂ bevorzugt.

Polyarylenethersulfone mit 80 bis 95, vorzugsweise 85 bis 95 mol-% Einheiten der Formel I₂ und I₁ und entsprechend 5 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 mol-% Einheiten der Formel I₁ bzw. I₂ seien hier insbesondere erwähnt.

Als Radikalstarter können in der Regel die in der Fachliteratur (z. B. J.K. Kochi, "Free Radicals", J. Wiley, New York, 1973) beschriebenen Verbindungen Verwendung finden.

Üblicherweise werden die Radikalstarter in Mengen von etwa 0,01 bis etwa 1 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Polyarylenethersulfone oder -ketone A verwendet. Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher Radikalstarter eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß können die Mikropulver auch Mischungen aus den Komponenten A und B enthalten. Neben den wesentlichen Komponenten können die Mikropulver noch z. B. bis zu 40 Gew.-% weiterer Additive wie Flammschutzmittel, Farbstoffe oder Stabilisatoren enthalten.

Die Sprühtrocknung der Polyarylenethersulfone oder -ketone erfolgt durch Zerstäuben der Schmelzen oder Lösungen in ein inertes Gas. Vorzugsweise werden die Polyarylenethersulfone oder -ketone vor dem Versprü-

hen in einem Lösungsmittel gelöst.

Als Lösungsmittel eignen sich dipolar aprotische Flüssigkeiten. Zu den geeigneten Lösungsmitteln zählen N-substituierte Säureamide, Sulfoxide und Sulfone. Beispiele sind N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfon, Tetramethylsulfon (Sulfolan) oder Diphenylsulfon. Darunter sind N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid besonders bevorzugt. Für besonders schwerlösliche Polyarylenetherketone eignet sich vor allem Diphenylsulfon, Ditolylsulfon oder Trifluoressigsäure als Lösungsmittel.

Entweder kann die Zerstäubungstemperatur so gewählt werden, daß die Schmelze oder die Lösung, die für die Zerstäubung geeignete Viskosität besitzt, oder der Feststoffgehalt der Lösung kann so gewählt werden, daß die Lösung die geeignete Viskosität bei einer bestimmten Zerstäubungstemperatur hat, wobei letzteres bevorzugt wird. Die reduzierte Viskosität der Lösung beträgt bei Zerstäubungstemperatur bis zu 8000 mPa·s. Sie kann auch darüber liegen, beispielsweise 10000 mPa·s. Im allgemeinen sind Lösungen höherer Viskositäten nur noch schwer zu zerstäuben. Bevorzugt werden reduzierte Viskositäten von 1000 mPa·s und weniger. Besonders bevorzugt werden 5 bis 500 mPa·s, insbesondere 10 bis 100 mPa·s.

Im allgemeinen werden die Lösungen bei Raumtemperatur zerstäubt. Um deren Viskosität zu verringern, kann es erforderlich sein, die Lösungen bei erhöhter Temperatur, beispielsweise bei 50 bis 100°C zu versprühen. In der Regel liegen die Zerstäubungstemperaturen jedoch unterhalb der Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels.

Zur Zerstäubung können Zerstäuber wie Druckdüsen, pneumatische Zerstäuber, Rotationszerstäuber oder Ultraschallzerstäuber verwendet werden. Darunter wird der pneumatische Zerstäuber mit Zweistoffdüse besonders bevorzugt. Als Beispiel hierfür seien zweiflutige oder dreiflutige Zweistoffdüsen genannt. Um einen Drall oder eine Strömungsumlenkung zu erzeugen, können die Zweistoffdüsen Einbauten enthalten. Diese können sowohl gas- als auch flüssigkeitsseitig angebracht sein.

Das Verhältnis von Zerstäubergas- zu Flüssigkeitsdurchsatz ist im allgemeinen größer 2. Als besonders vorteilhaft haben sich Zerstäubergas-/Flüssigkeitsdurchsätze im Verhältnis von 3 bis 10 erwiesen. In der Regel sind Gasdrücke von 5 bar oder mehr erforderlich. Mehr als 100 bar Gasdruck sind nur selten nötig. Im allgemeinen betragen die Gasdrücke von 10 bis 70 bar.

Nach der Zerstäubung können die Flüssigkeitströpfchen in einer Trockenkammer beispielsweise in einem Sprühturm bekannter Bauart getrocknet werden (siehe z. B. K. Masters: Spray Drying Handbook, Leonhard Hill Books, London 1972). Die zur Lösungsmittelverdampfung erforderliche Wärme wird dabei bevorzugt am Kopf des Turmes durch ein inertes Trocknungsgas zugeführt. Als Trocknungsgas eignet sich vor allem Stickstoff. Es können aber auch andere Gase wie Kohlendioxid verwendet werden. Die Gastemperatur am Kopf des Trockenturms ist vorzugsweise größer als die Verdampfungstemperatur des Lösungsmittels. Im allgemeinen beträgt sie 100°C oder mehr. Bevorzugt liegt sie im Bereich von 200°C bis 300°C.

Vorzugsweise strömt das Trocknungsgas zusammen mit den Flüssigkeitströpfchen durch den Trockenturm und wird am Ausgang des Turmes zusammen mit dem Trockengut abgesaugt. Die Gastemperatur am Ausgang des Turmes hängt von dem gewünschten Restlösungsmittelgehalt des Pulvers ab. In der Regel beträgt sie 50°C oder mehr, beispielsweise 120°C bis 170°C. Im allgemeinen sind Temperaturen größer als 200°C nicht erforderlich.

Das Pulver kann im allgemeinen wie üblich durch Filter oder Zyklone von dem Gasstrom getrennt werden. Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Mikropulver werden bevorzugt Filter zur Feststoffabtrennung verwendet.

Der Restlösungsmittelgehalt des erfindungsgemäßen Mikropulvers beträgt ohne Nachtrocknung im allgemeinen nicht mehr als 5%. Um den Gehalt an Restlösungsmittel weiter zu verringern, kann der Sprühtrocknung eine Nachtrocknung, die mit einer Nachkühlung kombiniert sein kann, nachgeschaltet sein. Die Nachtrocknung kann beispielsweise in einem Wirbelbett oder Fließbett erfolgen.

Bei der Sprühtrocknung ist es möglich Sprühhilfsmittel mitzuverwenden. Als Sprühhilfsmittel sind beispielsweise feinkörnige anorganische Materialien wie Silizumdioxid, hydrophobe Kieselsäure oder Aluminiumoxid insbesondere Polytetrafluorethylen zu nennen. Die Sprühhilfsmittel werden in der Regel in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Polyarylenethersulfon oder -keton, ber. 100-%ig, angewandt.

Die erfindungsgemäßen Mikropulver eignen sich vor allem zum Beschichten von Oberflächen. Bevorzugt können die erfindungsgemäßen Mikropulver zum Beschichten metallischer Oberflächen verwendet werden. Ganz besonders eignen sich die Mikropulver zum Herstellen gleitfähiger Oberflächen oder Antihafbeschichtungen für Gegenstände aller Art, wie Gleitlager, Haushaltsgeräte oder Elektronikbauteile. Dies kann beispielsweise mittels eines Wirbelsinterverfahrens oder dem Aufbringen einer Dispersion des Mikropulvers erfolgen. Daneben ist es möglich Oberflächen dadurch zu beschichten, daß das Mikropulver, z. B. mit Hilfe eines elektrostatischen Feldes, auf die Oberfläche gespritzt wird.

Die erfindungsgemäßen Mikropulver lassen sich in Nichtlösungsmitteln, vorzugsweise in Wasser dispergieren. Üblicherweise enthalten die wäßrigen Dispersionen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 30 Gew.-% an Mikropulver. Neben dem Mikropulver können die wäßrigen Dispersionen auch andere Kunststoffe dispergiert, enthalten. Bevorzugte Kunststoffe sind fluorhaltige Olefinpolymerisate, insbesondere Polytetrafluorethylen. Darüber hinaus ist es möglich den Dispersionen Dispergierhilfsmittel wie Polyvinylalkohol oder Glycerin zuzusetzen. Die Dispersionen können darüber hinaus Fließhilfsmittel sowie Pigmente enthalten. Die Dispersion kann beispielsweise auf die Oberfläche aufgespritzt oder aufgestrichen werden.

Beispiele

Bestimmung der Teilchengrößen

Die Teilchengrößen wurden mittels eines Partikelgrößenanalysators (Modell Helos der Firma Sympatec) bestimmt. Dazu wurden jeweils 1 g des Mikropulvers in 100 ml H₂O unter Zusatz eines Tensids mittels Ultraschall dispergiert und von der so erhaltenen Dispersion 1 ml abgenommen und wiederum in 100 ml Wasser dispergiert. Die Messung der Teilchengrößen erfolgte durch Laser-Beugungsbestimmung (Laser-Beugungs-Partikelgrößenmeßgerät Cilas 715).

Beispiel 1

Es wurde eine 10-gew.-%ige Lösung eines Polyarylenethersulfons, enthaltend im wesentlichen sich wiederholende Einheiten I₁



mit einer Viskositätszahl von 52 ml/g (gemessen in einer 1-gew.-%igen Lösung aus Phenol und 1,2-Dichlorbenzol im Verhältnis 1 : 1) und einem Volumenfließindex von 140 ml/10 min (gemessen bei 360°C) in N-Methylpyrrolidon hergestellt. Diese Lösung, die eine reduzierte Viskosität von 50 mPa·s hatte, wurde bei 25°C in einem Ultraschallzerstäuber (US 1, Typ 7/0.017.16.60 der Firma Lechler) versprüht. Als Trockenkammer wurde ein Trockenturm mit einem Durchmesser von 20 cm und einer Länge von 2 m verwendet. Der als Trockengas verwendete Stickstoff hatte am Kopf des Turmes eine Temperatur von 205°C. Die Temperatur am Ausgang des Turmes betrug 150°C. Der Durchsatz des Trockengases betrug 20 kg/h und der der Lösung 300 g/h.

Es wurden sphärische Teilchen mit glatter Oberflächenstruktur und einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittelwert) von 20 µm erhalten. Der Restlösungsmittelgehalt des Pulvers betrug 5%. Die Teilchen sind in Abb. 1–3 abgebildet.

Beispiel 2

Eine Mischung aus 16 Gew.-% des in Beispiel 1 beschriebenen Polyarylenethersulfons in N-Methylpyrrolidon wurde hergestellt. Diese Lösung, die bei Raumtemperatur eine reduzierte Viskosität von 200 mPa·s hatte, wurde in einer pneumatischen Zweistoffdüse mit 0,5 mm Flüssigkeitseinsatz (Modell 970 der Firma Schlick) bei einem Druck von 2 bar versprüht. Der Flüssigkeitsdurchsatz betrug 300 g/h Stickstoff, dessen Temperatur 220°C betrug, diente als Düsengas. Als Trockenkammer wurde der unter Beispiel 1 beschriebene Trockenturm verwendet. Als Trockengas wurde Stickstoff, dessen Temperatur am Kopf des Trockenturms 180°C betrug, verwendet. Die Stickstofftemperatur am Ausgang des Turms betrug 155°C.

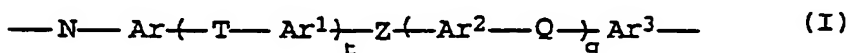
Es wurden sphärische Teilchen mit glatter Oberfläche und einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittelwert) von 6,5 µm erhalten. Dabei waren 96 Gew.-% des Mikropulvers Teilchen mit einem Durchmesser von kleiner 24 µm. Der relative Span-Faktor betrug 2,5. Die Teilchendichte betrug 1,37 g/ml und das Schüttgewicht des Pulvers betrug 200 g/l

Patentansprüche

1. Mikropulver mit sphärischen Teilchen einer im wesentlichen glatten Oberflächenstruktur, enthaltend als wesentliche Komponente Polyarylenethersulfone oder -ketone, erhältlich durch Prillen derer Schmelzen oder Sprühtrocknung derer Lösungen.

2. Mikropulver nach Anspruch 1, enthaltend als wesentliche Komponente

A) Polyarylenethersulfone oder -ketone enthaltend, wiederkehrende Einheiten I

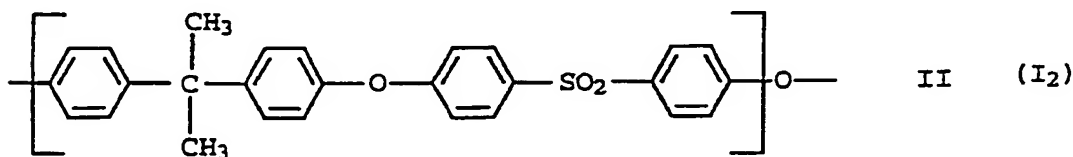


in denen t und q jeweils den Wert 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 annehmen können; N — O — oder — S — bedeuten kann; T und Q eine chemische Bindung oder eine Gruppe ausgewählt aus — O —, — S —, C=O, S=O, — SO₂ —, — N=N —, — R^aC=CR^b und — CR^cR^d sein können; R^a und R^b jeweils Wasserstoffatome, C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen, R^c und R^d jeweils Wasserstoffatome, C₁- bis C₁₀-Alkyl-, C₁- bis C₁₀-Alkoxy-, C₁- bis C₁₀-Alkylaryl- oder C₆- bis C₁₈-Arylgruppen bedeuten können, wobei die vorgenannten Gruppen jeweils auch mit Fluor und/oder Chloratomen substituiert sein können; Z eine Gruppe ausgewählt aus C=O, S=O und — SO₂ — sein kann; Ar, Ar¹, Ar² und Ar³ für C₆- bis C₁₈-Arylgruppen stehen, wobei diese Substituenten haben können, ausgewählt aus C₁- bis C₁₀-Alkyl-, C₁- bis C₁₀-Alkylaryl-, C₆- bis C₁₈-Aryl-, C₁- bis C₁₀-Alkoxyreste und Halogenatome oder deren statistischen Copolymerisate oder Blockcopolymerisate und/oder

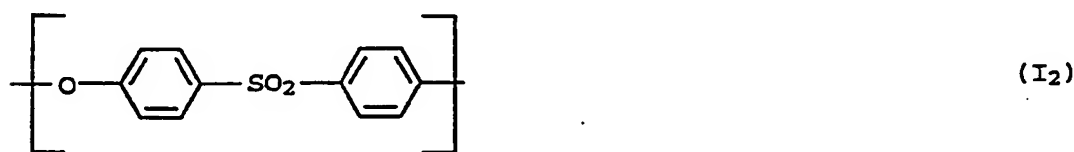
B) Polyarylenethersulfone oder -ketone, erhältlich durch Umsetzen von A mit einer reaktiven Verbin-

ung, die neben einer C-C-Doppel- oder Dreifachbindung eine bzw. mehrere Carbonyl-, Carbonsäure-, Carboxylat-, Säureanhydrid-, Säureamid-, Säureimid-, Carbonsäureester-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxy, Oxazolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam- oder Halogenbenzylgruppen enthalten oder deren statistischen Copolymerisaten oder Blockcopolymerisaten.

3. Mikropulver nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend als wesentliche Komponente Polyarylenethersulfone, enthaltend 5 bis 95 Mol-% wiederkehrende Einheiten II



5 bis 96 Mol-% wiederkehrende Einheiten III



4. Mikropulver nach einem der Ansprüche 1 bis 3, in denen der mittlere Teilchendurchmesser 1 bis 100 µm beträgt.

5. Mikropulver nach einem der Ansprüche 1 bis 5, erhältlich durch Sprühtrocknung von Polyarylenethersulfonenlösungen, wobei als Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid ist.

6. Verfahren zur Herstellung von Mikropulvern, enthaltend als wesentliche Komponente Polyarylenethersulfone oder -ketone dadurch gekennzeichnet, daß man Polyarylenethersulfon- oder -ketonlösungen sprühtrocknet.

7. Verwendung der Mikropulver gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung wäßriger Dispersionen.

8. Wäßrige Dispersionen, enthaltend Mikropulver gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.

9. Beschichtungen, hergestellt unter Verwendung der wäßrigen Dispersionen nach Anspruch 9.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

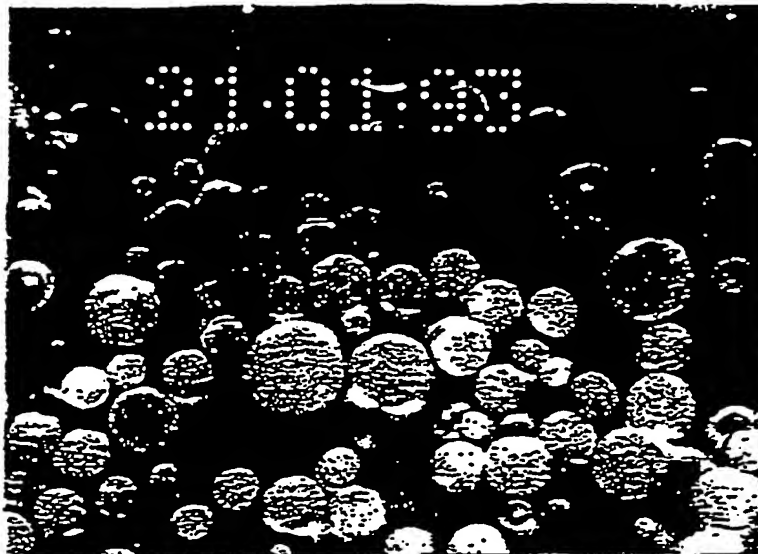
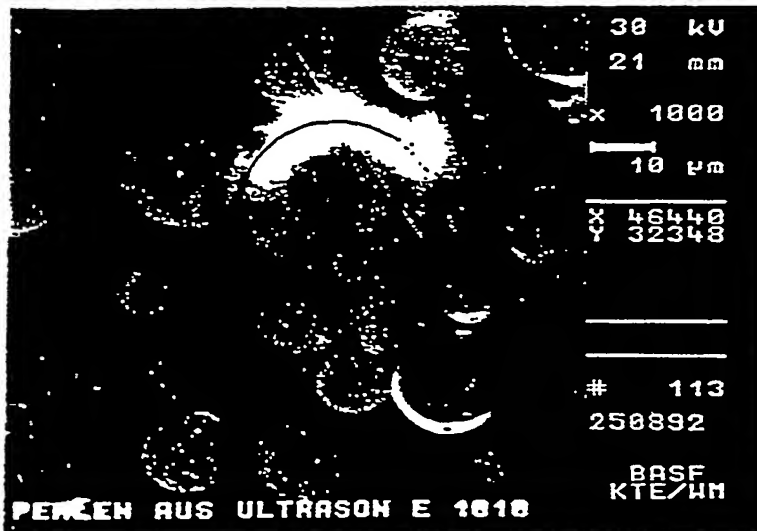


Bild 1 - 3
Vergr. 530 : 1
1000 : 1
5000 : 1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.